

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 045 952

②① N° d'enregistrement national : **15 62971**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 8/16** (2017.01), **H 01 M 4/90**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.12.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦② Inventeur(s) : LAMEILLE JEAN-MICHEL et ROSCOL
VAITEA.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ **PILE A COMBUSTIBLE MICROBIENNE A ELECTRODE REVETUE DE NITRURE DE TITANE ET SES
UTILISATIONS.**

⑤⑦ La présente invention concerne une pile à combus-
tible microbienne comprenant (1) une première électrode en
acier inoxydable revêtue de nitrure de titane, en contact
avec un premier milieu électrolytique contenant au moins un
micro-organisme apte à former un biofilm sur la surface de
ladite première électrode; (2) une seconde électrode, en
contact avec un second milieu électrolytique; la première
électrode et la seconde électrode étant reliées l'une à l'autre
par un circuit électrique comportant une résistance élec-
trique. La présente invention concerne également les diffé-
rentes utilisations d'une telle pile à combustible
microbienne.

FR 3 045 952 - A1



PILE À COMBUSTIBLE MICROBIENNE À ÉLECTRODE REVÊTUE DE NITRURE DE TITANE ET SES UTILISATIONS

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention appartient au domaine des nouvelles technologies de l'énergie proposant des dispositifs et procédés pour promouvoir les énergies renouvelables tout en traitant des effluents et en limitant les émissions de gaz à effet de serre.

Plus particulièrement, la présente invention appartient au domaine des cellules électrochimiques et notamment des piles à combustibles microbiennes (PCM ou MFC pour « Microbial Fuel Cell », en langue anglaise) également connues sous l'appellation de bactériopiles ou biopiles.

En effet, la présente invention propose un nouveau matériau de structure d'électrodes pour des piles à combustibles microbiennes, son procédé de préparation et ses utilisations notamment dans les piles à combustibles microbiennes.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Depuis une quinzaine d'années, les piles à combustibles microbiennes (PCM) sont apparues comme une opportunité intéressante non seulement pour générer une énergie renouvelable et de faible coût mais aussi pour assainir les eaux usées et éliminer les contaminants organiques potentiellement dangereux pour l'environnement.

Le principe des PCM se base sur la catalyse de réactions électrochimiques par des micro-organismes. De telles PCM visent donc à remplacer les catalyseurs minéraux, extrêmement chers, des piles à combustibles classiques par ces micro-organismes.

Dans les PCM de première génération, les micro-organismes produisent un composé qui réagit ensuite sur l'une des électrodes, comme, par exemple l'hydrogène qui est oxydé à l'anode. En variante, lorsqu'un composé du type médiateur électrochimique

est ajouté en solution de façon à être oxydé ou réduit sur l'anode ou la cathode, les micro-organismes sont utilisés pour le régénérer en le réduisant ou en l'oxydant. Le cycle d'oxydations/réductions du composé en solution permet l'échange indirect d'électrons entre les micro-organismes en solution et les électrodes. Ainsi, les PCM de première
5 génération se caractérisent par le découplage entre le(s) processus contrôlé(s) par les micro-organismes en solution et les réactions électrochimiques qui restent abiotiques. Ces PCM nécessitent donc non seulement l'utilisation de catalyseurs minéraux classiques sur la surface des électrodes mais aussi l'utilisation de composés, médiateurs électrochimiques en solution, aptes à traverser la membrane séparant les compartiments anodique et
10 cathodique à chacun des cycles d'oxydation/réduction.

Les PCM de première génération ont donc été remplacées par des PCM de seconde génération dans lesquelles les réactions électrochimiques sont catalysées par des micro-organismes qui adhèrent à la surface des électrodes formant ainsi des structures de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, désignées sous
15 le terme de biofilms [1,2]. Dans les PCM de seconde génération, aucun médiateur électrochimique n'est requis et les processus microbiens jouent le rôle de catalyseur électrochimique, remplaçant ainsi les catalyseurs classiques.

Dans les PCM de deuxième génération, la capacité des micro-organismes à échanger directement des électrons avec des électrodes a permis de concevoir de
20 nouvelles PCM dans lesquelles des biofilms réalisent la catalyse des réactions électrochimiques aussi bien sur des anodes que sur des cathodes. Généralement, les PCM développent des biofilms électro-catalytiques sur l'anode. Des PCM avec des cathodes utilisant des biofilms électro-actifs ont cependant déjà été décrites, comme par He et Angenent, 2006 [3] ou par Sun *et al*, 2012 [4].

25 Les PCM de deuxième génération offrent de nombreux avantages.

En effet, tous les composés carbonés qui peuvent être oxydés par les biofilms qu'elles présentent tels que, par exemple, des déchets organiques, des sucres, des acétates ou des effluents aqueux sont exploitables en tant que combustibles. En d'autres termes, il n'est plus nécessaire d'avoir un combustible pur éventuellement dangereux ou
30 toxique, comme pour les piles chimiques à hydrogène ou à méthanol.

De plus, les biofilms représentent un catalyseur bon marché, apte à se régénérer spontanément et à s'adapter à la variabilité du combustible fourni, du fait des propriétés intrinsèques des micro-organismes qui les produisent. Ces biofilms peuvent même être obtenus à partir des micro-organismes déjà présents dans le combustible ou, en variante, à partir de micro-organismesensemencés dans ce dernier.

Eu égard à ce qui précède, les PCM de seconde génération ouvrent de très nombreux champs d'applications parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, (i) la production d'électricité dans les lieux éloignés des réseaux de distribution ; (ii) la production d'énergie pour l'alimentation autonome de capteurs ou de systèmes portables ; (iii) le traitement d'effluents dont les composés organiques sont utilisés comme combustibles et (iv) la production d'hydrogène.

De ce fait, de nombreux travaux ont porté sur le bon fonctionnement des PCM de seconde génération et ont visé à en améliorer les performances.

Ainsi, la demande internationale WO 2010/031961 [5] a proposé une PCM à compartiment unique i.e. présentant un unique milieu électrolytique dans lequel baignent deux électrodes. Ce milieu électrolytique contient également des micro-organismes différents aptes à former, à la surface d'une des électrodes, un biofilm ayant des propriétés électrochimiques de réduction et, à la surface de l'autre, un biofilm ayant des propriétés électrochimiques d'oxydation. Dans la demande internationale WO 2013/104725 [6], un autre type de PCM à compartiment unique est décrit. Ce dernier met en œuvre une cathode à air, facilement échangeable et disposée au niveau de la paroi supérieure du compartiment unique qui est un compartiment anodique comprenant une anode à la surface de laquelle se trouve un biofilm.

D'autres travaux ont porté sur les micro-organismes aptes à former les biofilms dans les PCM. La demande internationale WO 2011/106043 [7] a proposé des champignons et des bactéries transgéniques telles que des bactéries du type *Pseudomonas aeruginosa* transgéniques en vue d'en modifier la capacité à transférer les électrons vers ou depuis une anode ou une cathode.

Comme les éléments structurels principaux des PCM sont les électrodes, d'autres auteurs se sont intéressés à ces dernières et notamment en vue d'augmenter la

surface des électrodes sur laquelle le biofilm se forme. Ainsi, la demande de brevet US 2013/302703 [8] décrit une électrode pour utilisation dans une PCM, présentant des extensions du type villosités qui peuvent notamment être des nanotubes de carbone ou des fibres en graphite. Toutefois, outre le fait qu'une telle électrode est une structure fragile, sa préparation peut être longue et onéreuse. Il convient également de noter que, dans les PCM et du fait des conditions auxquelles elles sont soumises, les électrodes doivent également présenter des tenues à la corrosion dans le temps.

Les inventeurs se sont donc fixé pour but de proposer des électrodes pour PCM ne présentant pas les inconvénients des électrodes de l'état de l'art, tout en garantissant un développement suffisant d'un biofilm à leur surface.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention permet d'atteindre les buts fixés par les inventeurs et de résoudre les problèmes techniques des électrodes pour PCM de l'état de la technique.

En effet, la présente invention propose une électrode en un matériau particulier pour utilisation dans les PCM, cette dernière étant en acier inoxydable revêtue par du nitrure de titane.

Un tel revêtement permet un développement suffisant d'un biofilm à partir des micro-organismes présents en solution et ainsi favorise le rôle électro-catalytique ou électro-actif de ce dernier en vue de la production d'énergie.

Un autre des avantages de la présente invention réside dans le fait que l'électrode en acier peut être mise en forme et le revêtement en nitrure de titane peut être déposé ultérieurement, voire même peu avant l'utilisation de cette dernière. Tout endommagement de la couche en nitrure de titane est, de fait, évité.

Ainsi, la présente invention concerne une pile à combustible microbienne comprenant :

- une première électrode, en contact avec un premier milieu électrolytique contenant au moins un micro-organisme apte à former un biofilm sur la surface de ladite première électrode ;

- une seconde électrode, en contact avec un second milieu électrolytique ; et

- la première électrode et la seconde électrode étant reliées l'une à l'autre par un circuit électrique comportant une résistance électrique ;

ladite pile à combustible microbienne étant caractérisée par une première électrode en acier inoxydable revêtue de nitrure de titane.

Par « électrode en acier inoxydable revêtue de nitrure de titane », on entend une électrode en acier inoxydable dont tout ou partie de la surface externe présente une couche de nitrure de titane. Avantageusement, toute la surface externe de l'électrode en acier inoxydable est recouverte de nitrure de titane. En d'autres termes, le matériau de la première électrode en contact avec le premier milieu électrolytique est du nitrure de titane.

La couche ou le revêtement de nitrure de titane présente une épaisseur sensiblement constante sur la surface de la première électrode. Cette épaisseur est avantageusement comprise entre 2 μm et 10 μm et, en particulier, de l'ordre de 5 μm (i.e. 5 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$).

Toute technique connue de l'homme du métier pour déposer une couche mince d'un matériau inorganique, non métallique, généralement sous forme cristalline i.e. une couche mince d'une céramique est utilisable dans le cadre de la présente invention. En fonction de l'épaisseur attendue pour la couche de nitrure de titane, l'homme du métier saura déterminer la technique la mieux adaptée.

La couche de nitrure de titane peut être déposée en monocouche, en multicouches et en couches graduées, pour cela l'électrode en acier inoxydable est mise en rotation. Typiquement, la couche de nitrure de titane est déposée en multicouches et ce, pour éviter les empilements avec joint de grain traversant qui pourraient favoriser des phénomènes de diffusion internes.

Avantageusement, la couche de nitrure de titane est déposée sur l'électrode en acier inoxydable soit par PVD (pour « Physical Vapor Deposition ») ou par CVD (pour « Chemical Vapor Deposition »), ces deux techniques étant éventuellement assistées par plasma, par laser, par faisceau d'électrons et/ou par arc électrique.

5 En particulier, la couche de nitrure de titane est déposée sur l'électrode en acier inoxydable par PVD (pour « Physical Vapor Deposition »), par PVD assisté par un faisceau d'électrons (ou EB-PVD pour « Electron Beam-PVD »), par PVD assisté par laser (ou PLD pour « Pulsed Laser Deposition ») ou par PVD assisté par arc électrique (Arc-PVD ou encore « Cathodic Arc deposition »).

10 Plus particulièrement, la couche de nitrure de titane est déposée sur l'électrode en acier inoxydable par PVD assisté par arc électrique. Ce procédé également appelé PVD IonBond ou encore ion plating assisté par arc cathodique est bien connu de l'homme du métier.

15 La température lors du dépôt de la couche de nitrure de titane et notamment lors du procédé PVD IonBond est comprise entre 300°C et 400°C, en particulier entre 330°C et 370°C et, tout particulièrement, de l'ordre de 350°C (i.e. $350^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ et avantageusement $350^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). Ce dépôt et notamment le procédé PVD IonBond est réalisé sous une pression d'un gaz réactif tel que de l'azote compris entre 0,5 Pa et 3 Pa, notamment entre 0,75 Pa et 2 Pa et, en particulier, de l'ordre de $1,2 \text{ Pa} \pm 0,2 \text{ Pa}$.

20 Par « électrode en acier inoxydable », on entend une électrode en un matériau constitué par un alliage de fer et de carbone auquel on ajoute du chrome et éventuellement au moins un autre élément. Cet autre élément est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le nickel, le manganèse, le molybdène, le cuivre, le tungstène, 25 le titane, le niobium et le silicium.

Tout acier inoxydable connu de l'homme du métier est utilisable pour préparer la première électrode de la PCM selon l'invention. Avantageusement, un tel acier inoxydable est choisi parmi l'acier inoxydable AISI (pour « American Iron and Steel Institute ») 304L ou A2, l'acier inoxydable AISI 316L ou A4, l'acier inoxydable AISI 430 et 30 l'acier inoxydable AISI 409. Pour mémoire, l'acier inoxydable AISI 304L ou A2 comprend,

en % pondéral, 0,02% de carbone, entre 17 et 19% de chrome et entre 9 et 11% de nickel ; l'acier inoxydable AISI 316L ou A4 comprend, en % pondéral, 0,02% de carbone, entre 16 et 18% de chrome, entre 11 et 13% de nickel et 2% de molybdène ; l'acier inoxydable AISI 430 comprend, en % pondéral, 0,08% de carbone et entre 16 et 18% de chrome ; et l'acier inoxydable AISI 409 comprend, en % pondéral, 0,06% de carbone, entre 11 et 13% de chrome et du titane.

Plus particulièrement, la première électrode de la PCM selon l'invention est en acier inoxydable AISI 304L ou A2 ou en acier inoxydable AISI 316L ou A4.

Il peut être nécessaire, préalablement au dépôt de la couche de nitrure de titane à la surface de la première électrode en acier inoxydable, de soumettre cette dernière à un pré-traitement visant à améliorer l'adhérence du nitrure de titane. Un tel pré-traitement bien connu de l'homme du métier est typiquement choisi parmi un décapage/nettoyage, un sablage, un usinage, un dégraissage ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

Dans un mode de réalisation particulier, ce pré-traitement consiste en un dégraissage suivi par un décapage/nettoyage. Le dégraissage est typiquement effectué avec un ou plusieurs solvant(s) habituellement utilisé(s) pour cette action. Avantageusement, le décapage/nettoyage consiste à réaliser le dépôt de nitrure de titane par PVD et notamment par PVD assisté par arc électrique sans introduire le gaz réactif comme l'azote pendant une durée comprise entre 10 s et 1 min, notamment entre 15 s et 45 s et, typiquement, de l'ordre de 30 s (i.e. $30\text{ s} \pm 5\text{ s}$). Avec un tel pré-traitement, la surface de la première électrode est nettoyée par les premiers ions métalliques. Une fois ce pré-traitement réalisé, le dépôt de nitrure de titane par PVD et notamment par PVD assisté par arc électrique est réalisé en présence d'un gaz réactif comme l'azote et dans les conditions précédemment définies.

La première électrode de la PCM selon l'invention peut présenter une forme, une structure et une taille quelconque, lesdites forme, structure et taille étant toutefois adaptées à l'utilisation de la PCM telle qu'envisagée. Ainsi, la première électrode peut présenter une forme plane, parallélépipédique, cylindrique ou incurvée. Dans certains modes de réalisation, il peut être avantageux que cette première électrode présente une

forme et une structure fournissant une grande surface spécifique à savoir une grande surface sur laquelle les micro-organismes pourront développer un biofilm. A cet effet, des formes du type hélices, brosses, dendrites ou encore grilles sont à favoriser.

5 Par « biofilm », on entend un agrégat de micro-organismes vivants, connectés à et/ou immobilisés sur une surface correspondant, dans le cas présent, à la surface de la première électrode. Les micro-organismes sont typiquement incorporés dans une matrice qu'ils sécrètent et constituée de substances polymères extracellulaires telles que des acides nucléiques, des protéines et des polysaccharides. Les micro-organismes
10 formant un tel biofilm sont avantageusement des micro-organismes unicellulaires choisis parmi des cellules de type procaryote telles que des bactéries de type gram positif, des bactéries de type gram négatif, des cyanobactéries ou des archées ; des cellules de type eucaryote telles que des levures, des algues, des protistes, des protozoaires, des euglènes, des champignons, des diatomées et des amibes ; et l'un quelconque de leurs mélanges.

15 Dans le cadre de la présente invention, parmi les micro-organismes formant le biofilm présent à la surface de la première électrode, se trouve au moins un micro-organisme adapté pour ou capable d'échanger des électrons avec des surfaces conductrices i.e. adapté pour ou capable de transférer des électrons vers une anode et/ou à partir d'une cathode. Plusieurs micro-organismes sont connus pour présenter une telle
20 capacité et convenir à une utilisation dans une PCM. Il s'agit typiquement de micro-organismes anaérobies stricts ou aérobies-anaérobies facultatifs.

A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de tels micro-organismes, on peut citer des bactéries appartenant aux genres suivants : *Synechocystis*, *Brevibacillus*, *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Geobacter*, *Peletomaculum*, *Methanothermobacter*,
25 *Ochrobactrum*, *Clostridium*, *Desulfuromonas*, *Rhodospirillum rubrum*, *Aeromonas*, *Desulfobulbus*, *Geopsychrobacter*, *Geothrix*, *Escherichia*, *Rhodopseudomonas*, *Ochrobactrum*, *Desulfovibrio*, *Acidiphilium*, *Klebsiella*, *Comamonas* et *Acidovorax*. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de tels micro-organismes, on peut également citer le champignon *Pichia anomala*. L'homme du métier trouvera des informations

complémentaires quant aux micro-organismes d'intérêt dans les PCM dans les documents cités dans la présente invention et notamment dans [4], [7] et [8].

De plus, dans le cadre de la présente invention, peuvent être utilisés des micro-organismes transgéniques et notamment les bactéries ou les champignons transgéniques tels que décrits dans [7].

Comme décrit dans [5], le ou les micro-organisme(s) formant un biofilm à la surface de la première électrode existe(nt) généralement spontanément dans le premier milieu électrolytique. Alternativement ou cumulativement, il peut être envisagé d'ensemencer le premier milieu électrolytique avec un ou plusieurs micro-organisme(s) adapté(s) sous toutes formes possibles telles que inocula, bouillons de culture ou lyophilisats. Pour cela, on peut utiliser comme inoculum des échantillons de milieux connus pour contenir des micro-organismes formant facilement des biofilms et capables de transférer des électrons vers une anode et/ou à partir d'une cathode, tels que des boues d'effluents aqueux provenant, par exemple, de stations d'épuration, des sédiments ou des biofilms marins, des composts et tout autre milieu connu par l'homme de l'art pour donner des biofilms. On pourra tirer avantage à ensemencer avec des échantillons de biofilms précédemment collectés sur des anodes ou des cathodes de tout système mettant en œuvre des biofilms capables d'échanger des électrons avec une surface conductrice. Il est en effet connu que de tels biofilms constituent de bons inocula pour reformer des biofilms capables de transférer des électrons vers une anode et/ou à partir d'une cathode. Les premiers repiquages assurent souvent une augmentation significative de l'activité catalytique. Des cultures pures de micro-organismes connus pour leur capacité à former des biofilms capables d'échanger des électrons avec une surface conductrice et notamment tels que précédemment listés peuvent aussi être utilisées. L'ensemencement peut être effectué au début de la mise en fonction de la PCM, il peut aussi éventuellement être renouvelé en cours de fonctionnement pour réactiver la PCM, par exemple pour pallier une diminution de son efficacité ou après un incident de fonctionnement.

Si le biofilm présent à la surface de la première électrode est apte à oxyder des éléments présents dans le premier milieu électrolytique et à produire des électrons, la première électrode correspondra à une anode également désignée sous

l'appellation de bio-anode. Si, au contraire, le biofilm présent à la surface de la première électrode est apte à réduire des éléments présents dans le premier milieu électrolytique en consommant des électrons, la première électrode correspondra à une cathode également désignée sous l'appellation de biocathode.

5

Le premier milieu électrolytique peut être tout milieu habituellement envisagé dans les PCM. Ce premier milieu contient, naturellement ou après ajout, un ou plusieurs micro-organisme(s) capable(s) d'échanger des électrons avec une surface conductrice et présente les éléments, comme des composés organiques et des minéraux, nécessaires pour assurer la croissance de tels micro-organismes et nécessaires à la croissance d'un biofilm à partir de micro-organismes. Ainsi, le premier milieu électrolytique comprend des substrats, organiques ou inorganiques, susceptibles d'être oxydés ou réduits par un ou plusieurs micro-organisme(s) capable(s) d'échanger des électrons avec une surface conductrice. A titre d'exemples de tels substrats, on peut citer différentes matières organiques ou inorganiques telles que des sucres comme du glucose, des acétates, des formates, des nitrates ou des sulfates.

10

15

20

25

Le premier milieu électrolytique peut être une solution de synthèse comprenant au moins une des matières organiques ou inorganiques envisagées ci-dessus. En variante, le premier milieu électrolytique est choisi dans le groupe constitué par les solutions issues de stations d'épuration ; les boues de stations d'épuration ; les eaux souterraines ; les eaux souterraines contaminées ; les eaux usées ; les lixiviats de décharge ; les effluents liquides ou les déchets solides ménagers ; les effluents liquides ou les déchets solides médicaux ou hospitaliers ; les effluents liquides ou les déchets solides industriels comme les déchets de raffinerie du sucre, les déchets issus des procédés papetiers, les déchets de boulangerie ou les déchets de brasserie ; les productions agricoles telles que des productions dédiées appelées « énergétiques » comme la luzerne et le maïs d'ensilage ; les résidus de productions agricoles tels que la paille des céréales et les cannes de maïs ; les productions forestières ; les résidus de productions forestières tels que les résidus de la transformation du bois ; les résidus agricoles issus de l'élevage tels que farines animales,

fumier et lisier ; les sédiments marins ; les sédiments de rivières ; les sédiments de lacs ; de l'eau de mer ; les composts et les sols humides.

Il peut être envisagé de compléter le premier milieu électrolytique de façon à favoriser la croissance des micro-organismes et, par conséquent, la croissance et le maintien du biofilm. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs des composés à ajouter au premier milieu électrolytique, on peut citer des composés aptes à moduler les propriétés métaboliques d'au moins un micro-organisme présent dans le biofilm, des composés aptes à induire des coopérations physiologiques entre micro-organismes présents dans le biofilm et des composés antibiotiques susceptibles de favoriser la croissance des micro-organismes résistants à de tels composés.

La PCM selon la présente invention peut présenter l'une quelconque des architectures de PCM connues de l'homme du métier.

Dans un premier mode de réalisation, la PCM est une PCM à deux compartiments. Dans ce cas, une telle PCM comprend un compartiment anodique et un compartiment cathodique, séparés par un séparateur tel qu'une membrane échangeuse d'ions ou un pont salin. Si la première électrode de la PCM selon l'invention est une anode (ou une cathode), le premier milieu électrolytique est le milieu présent dans le compartiment anodique (ou dans le compartiment cathodique). Le second milieu électrolytique différent du premier milieu électrolytique est le milieu du compartiment cathodique (ou du compartiment anodique). La seconde électrode dans ce compartiment peut être une cathode (ou une anode) abiotique i.e. une cathode (ou une anode) présentant des catalyseurs minéraux classiques ou, alternativement, la seconde électrode peut se présenter sous forme d'une biocathode (ou d'une bio-anode).

Dans un second mode de réalisation, la PCM est une PCM à compartiment unique auquel cas le premier milieu électrolytique et le second milieu électrolytique sont identiques et forment un électrolyte unique.

Les PCM à cathode à air appartiennent à ce mode de réalisation. De telles PCM mettent en œuvre des anodes en acier inoxydable revêtues de nitrure de titane, le biofilm à leur surface oxydant un ou plusieurs élément(s) présent(s) dans l'électrolyte

unique, et des cathodes abiotiques, dites cathodes à air, qui réalisent la réduction de l'oxygène gazeux. Ces cathodes à air généralement multicouches utilisent des catalyseurs classiques de la réduction de l'oxygène, généralement des particules de platine, qui sont supportés sur des couches conductrices de carbone. Une face, dite interne, de la cathode à air est tournée vers l'anode microbienne, en contact avec l'électrolyte unique dans laquelle baigne cette dernière, alors que l'autre face, dite externe, est exposée à l'air. La cathode est configurée de sorte à interdire le passage de l'électrolyte unique vers l'extérieur de la PMC, mais à permettre le transport des ions à son travers. L'homme du métier peut trouver des informations complémentaires sur les PCM à cathode à air dans [6].

En variante de ce second mode de réalisation, on peut citer les PCM à compartiment unique sans membrane et notamment les PCM à électrodes sélectives telles que décrites dans [5]. Ces dernières présentent une bio-anode et une biocathode baignant dans un électrolyte unique avec la bio-anode et/ou la biocathode pouvant être une électrode en acier inoxydable revêtue de nitrure de titane.

En fonction de l'architecture de la PCM selon l'invention, l'homme du métier saura choisir les matériaux les mieux adaptés pour la seconde électrode et la nature du second milieu électrolytique, lorsque ce dernier est différent du premier milieu électrolytique et ce, sans effort inventif.

La présente invention concerne également un dispositif comprenant au moins deux PCM telles que précédemment définies, identiques ou différentes, connectées en série ou en parallèle. A titre d'exemple illustratif et non limitatif, dans un dispositif comprenant au moins deux PCM selon l'invention, identiques ou différentes, connectées en parallèle, les différentes PCM peuvent être séparées par des feuilles de caoutchouc.

La présente invention concerne enfin les différentes utilisations ou applications d'une PCM telle que précédemment définie ou d'un dispositif tel que précédemment défini. Plus particulièrement, ces utilisations concernent :

(i) la production d'électricité notamment dans les lieux éloignés des réseaux de distribution ;

(ii) la production d'énergie pour l'alimentation autonome de capteurs ou de systèmes portables ;

5 (iii) la production de capteurs environnementaux, par exemple, en étudiant la corrélation linéaire entre le rendement faradique d'une PCM ou d'un dispositif selon l'invention et la concentration en matière organique d'un effluent à étudier ;

(iv) le traitement d'effluents dont les composés organiques sont oxydés ou réduits par le ou les biofilm(s) présent(s) dans la PCM ou le dispositif selon l'invention ;
10 et

(v) la production d'hydrogène soit en utilisant l'électricité produite via une PCM ou un dispositif selon l'invention dans un procédé d'électrolyse de l'eau, soit en une PCM ou un dispositif selon l'invention dans laquelle/lequel le ou les anode(s) en acier inoxydable revêtue(s) de nitrure de titane oxyde(nt) des composés présents dans le
15 premier milieu électrolyte alors qu'à la cathode, l'hydrogène est formé par réduction des protons ou de l'eau.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à
20 titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 est une représentation schématique d'une PCM particulière selon la présente invention.

25 La Figure 2 présente, en fonction du temps, les courants obtenus en mettant en œuvre, dans un montage à trois électrodes et en présence d'un milieu dit de mangrove équatoriale t auquel ont été ajoutés de l'eau distillée et de l'acétate de sodium (1 M), une électrode en acier 316L (courbe 1) ou en acier 304L (courbe 2) revêtue d'une couche de nitrure de titane.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

I. Préparation d'une électrode revêtue de nitrure de titane.

Pour les essais, les substrats choisis pour les électrodes sont les aciers 304L et 316L classiques, pour leur tenue mécanique et leur aptitude à être revêtus du fait de leur stabilité à la température et de leur conductivité électrique. Les électrodes utilisées se présentent sous forme de plaques mais, si besoin, des géométries adaptées à une pile particulière sont possibles du fait de la facilité d'usinage de l'acier et de la facilité à déposer le nitrure sur toutes les formes de substrats.

Le procédé PVD de type IonBond est utilisé pour recouvrir ces électrodes par un revêtement à base de nitrure de titane de type multicouches. La température de dépôt pour les revêtements PVD est de l'ordre de 350°C sous une pression d'azote de 1,2 Pa $\pm$ 0,2 Pa.

Préalablement, à ce procédé PVD de type IonBond, les électrodes sont dégraissées puis nettoyées/décapées, pendant 30 s et à une température de l'ordre de 350°C, en réalisant un procédé PVD de type IonBond sans azote et à une pression de 3 Pa.

II. PCM selon l'invention.

La PCM selon la présente invention telle que schématisée à la Figure 1 présente un compartiment unique rempli d'un milieu électrolytique **1** qui est, dans le cas des essais effectués, un milieu dit de mangrove équatoriale trouvé, par exemple, en Guyane auquel ont été ajoutés de l'eau distillée et de l'acétate de sodium (1 M) pour nourrir la formation du biofilm, une cathode à air **2** et une anode **3** revêtue de nitrure de titane préparée selon le protocole décrit au point I, lesdites cathode et anode étant connectées l'une à l'autre par un circuit électrique **4** comportant une résistance électrique.

A la surface de l'anode **3**, un biofilm **5** se développe. Ce dernier contient des micro-organismes capables d'oxyder la matière organique contenue dans le milieu électrolytique, cette oxydation produisant des électrons, des protons et du dioxyde de carbone. L'anode de la PCM sert d'accepteur d'électrons en provenance des micro-

organismes, alors qu'à la cathode l'agent oxydant qu'est l'oxygène est réduit par l'apport de ces électrons utilisant un circuit électrique externe. De plus, au niveau de cette cathode, il y a production d'eau par la combinaison de l'oxygène réduit et des protons initialement générés au niveau de l'anode.

5

III. Performances de la PCM du point II.

Les essais effectués dans le laboratoire L3MA, UMR ECOFOG, à Cayenne ont permis d'obtenir des courants, à partir de montage à trois électrodes qui permettent de suivre de façon plus aisée les réactions. Il a été ainsi montré que ce type de matériau qui présente une très bonne tenue à la corrosion permet d'obtenir des courants intéressants comparables à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec un alliage de référence l'acier 254 smo.

10

En effet, la Figure 2 montre les résultats des essais décrits dans le paragraphe précédent. Elle indique que le meilleur résultat obtenu avec le revêtement en nitrure de titane concerne le substrat d'acier 304L, avec lequel il a été mesuré un courant de 0,41 A/m².

15

Ce chiffre est à comparer avec les essais effectués avec l'acier 254 smo qui est la référence, pour lequel un courant de 1 A/m² a été mesuré. Toutefois, il est question de résultats sur une durée d'essai très courte qui ne prend pas en compte ce que pourraient être les contraintes de coût et de durabilité pour ce qui est de la résistance à la corrosion.

20

En conclusion ce revêtement présente un réel intérêt.

RÉFÉRENCES

- 5 [1] Bond *et al*, 2002, « Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments », *Science*, vol. 295, pages 483-485.
- [2] Tender *et al*, 2002, « Harnessing microbially generated power on the seafloor », *Nature Biotechnology*, vol. 20, pages 821-825.
- [3] He et Angenent, 2006, « Application of Bacterial Biocathodes in
10 Microbial Fuel Cells », *Electroanalysis*, vol. 18, pages 2009-2015.
- [4] Sun *et al*, 2012, « Microbial community analysis in biocathode microbial fuel cells packed with different materials », *AMB Express*, vol. 2:21
- [5] Demande internationale WO 2010/031961 au nom du CNRS, du CEA et de l'INP de Toulouse, publiée le 25 mars 2010.
- 15 [6] Demande internationale WO 2013/104725 au nom de l'INP de Toulouse, du CEA et du CNRS, publiée le 18 juillet 2013.
- [7] Demande internationale WO 2011/106043 au nom de Pilus Energy, LLC, publiée le 1^{er} septembre 2011.
- [8] Demande de brevet US 2013/302703 au nom de Synthetic Genomics,
20 Inc., publiée le 14 novembre 2013.

REVENDICATIONS

1) Pile à combustible microbienne comprenant :

5 - une première électrode, en contact avec un premier milieu électrolytique contenant au moins un micro-organisme apte à former un biofilm sur la surface de ladite première électrode ;

- une seconde électrode, en contact avec un second milieu électrolytique ; et

10 - la première électrode et la seconde électrode étant reliées l'une à l'autre par un circuit électrique comportant une résistance électrique ;

caractérisée en ce que ladite première électrode est en acier inoxydable revêtue de nitrure de titane.

15 2) Pile à combustible microbienne selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'épaisseur du revêtement de nitrure de titane est comprise entre 2 μm et 10 μm et, en particulier, de l'ordre de 5 μm (i.e. 5 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$).

20 3) Pile à combustible microbienne selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit acier inoxydable est choisi parmi l'acier inoxydable AISI 304L ou A2, l'acier inoxydable AISI 316L ou A4, l'acier inoxydable AISI 430 et l'acier inoxydable AISI 409.

25 4) Pile à combustible microbienne selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que, parmi les micro-organismes formant le biofilm présent à la surface de la première électrode, se trouve au moins un micro-organisme adapté pour ou capable d'échanger des électrons avec des surfaces conductrices.

5) Pile à combustible microbienne selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit micro-organisme adapté pour ou capable d'échanger des électrons avec des

surfaces conductrices est choisi parmi les bactéries appartenant aux genres suivants :
Synechocystis, *Brevibacillus*, *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Geobacter*, *Peletomaculum*,
Methanothermobacter, *Ochrobactrum*, *Clostridium*, *Desulfuromonas*, *Rhodoferrax*,
Aeromonas, *Desulfobulbus*, *Geopsychrobacter*, *Geothrix*, *Escherichia*, *Rhodopseudomonas*,
5 *Ochrobactrum*, *Desulfovibrio*, *Acidiphilium*, *Klebsiella*, *Comamonas* et *Acidovorax*.

6) Pile à combustible microbienne selon la revendication 4, caractérisée
en ce que ledit micro-organisme adapté pour ou capable d'échanger des électrons avec des
surfaces conductrices est le champignon *Pichia anomala*.

10 7) Pile à combustible microbienne selon l'une quelconque des
revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit premier milieu électrolytique est choisi
dans le groupe constitué par les solutions issues de stations d'épuration ; les boues de
stations d'épuration ; les eaux souterraines ; les eaux souterraines contaminées ; les eaux
15 usées ; les lixiviats de décharge ; les effluents liquides ou les déchets solides ménagers ; les
effluents liquides ou les déchets solides médicaux ou hospitaliers ; les effluents liquides ou
les déchets solides industriels ; les productions agricoles ; les résidus de productions
agricoles ; les productions forestières ; les résidus de productions forestières ; les résidus
agricoles issus de l'élevage ; les sédiments marins ; les sédiments de rivières ; les sédiments
20 de lacs ; de l'eau de mer ; les composts et les sols humides.

8) Pile à combustible microbienne selon l'une quelconque des
revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite pile est une pile à combustible
microbienne à deux compartiments.

25 9) Pile à combustible microbienne selon l'une quelconque des
revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite pile est une pile à combustible
microbienne à compartiment unique.

10) Dispositif comprenant au moins deux piles à combustible microbienne telles que définies à l'une quelconque des revendications 1 à 9, identiques ou différentes, connectées en série ou en parallèle.

5 11) Utilisation d'une pile à combustible microbienne selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou d'un dispositif selon la revendication 10 pour :

(i) la production d'électricité ;

(ii) la production d'énergie pour l'alimentation autonome de capteurs ou de systèmes portables ;

10 (iii) la production de capteurs environnementaux ;

(iv) le traitement d'effluents ; et

(v) la production d'hydrogène.

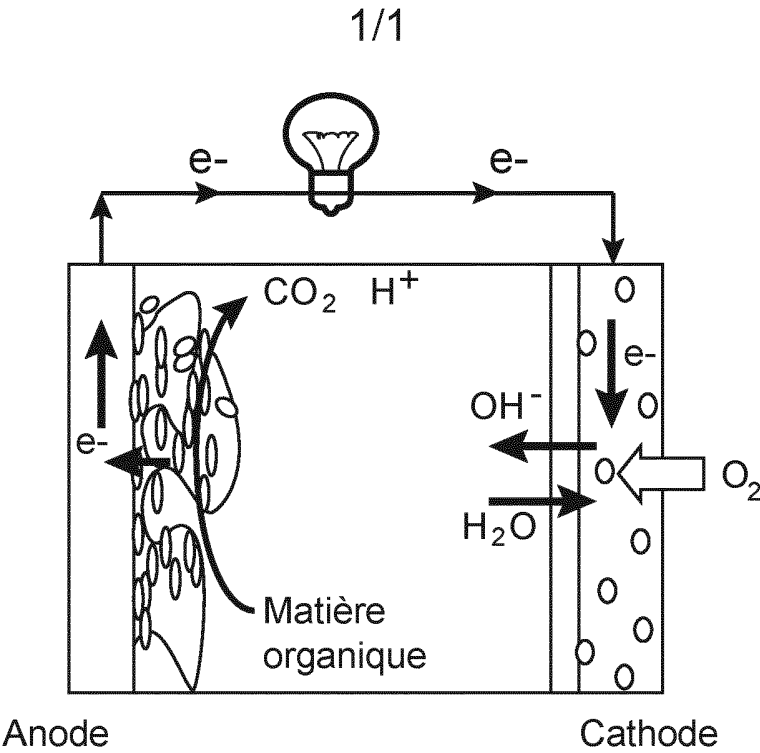


FIG.1

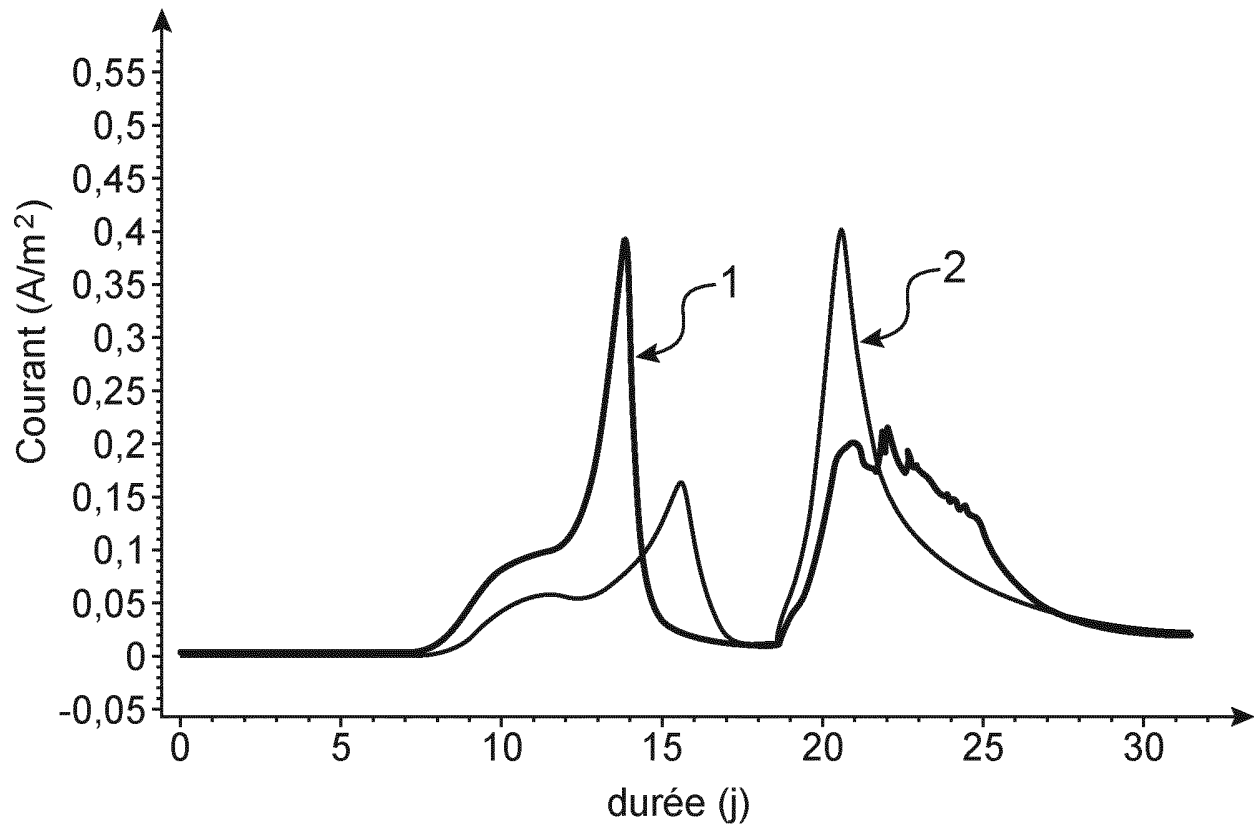


FIG.2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 819095
FR 1562971

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	FR 2 936 105 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; INP I) 19 mars 2010 (2010-03-19) * page 4, ligne 19 - page 5, ligne 26 * * page 6, ligne 26 - ligne 29 * * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 17 * * page 10, ligne 11 - page 11, ligne 21 * * page 12, ligne 24 - page 13, ligne 9 *	1-11	H01M8/16 H01M4/90
X	A. BERGEL AND AL: "Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells", ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, vol. 9, 1 janvier 2012 (2012-01-01), pages 9645-9652, XP002759214, DOI: 10.1039/c2ee22429a * page 9645, colonne de droite, alinéa 2 - page 9646, colonne de gauche, alinéa 3 * * page 9647, colonne de droite, alinéa 2 * * page 9650, colonne de droite, alinéa 1 - page 9651, colonne de gauche, alinéa 1 *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	ANTONY P J ET AL: "Role of microstructure on corrosion of duplex stainless steel in presence of bacterial activity", CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 52, no. 4, 1 avril 2010 (2010-04-01), pages 1404-1412, XP026926554, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/J.CORSCI.2009.12.003 [extrait le 2009-12-06] * page 1404 * * page 1411 *	1-11	H01M C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juin 2016		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 819095
FR 1562971

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHOI H S ET AL: "(Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 189, no. 2, 15 avril 2009 (2009-04-15), pages 966-971, XP026027586, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.060 [extrait le 2009-03-20] * page 966 - page 967 * * page 971 *	1-11	
A	----- US 2005/214618 A1 (OH IN-HWAN [KR] ET AL) 29 septembre 2005 (2005-09-29) * alinéa [0002] * * alinéa [0013] * * alinéa [0030] * * alinéa [0051] *	1-11	
A	----- KR 2003 0053406 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP [KR]; RES INST IND SCIENCE & TECH [KR]) 28 juin 2003 (2003-06-28) * abrégé *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- US 2011/236770 A1 (SAKAI HIDEKI [JP] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29) * alinéa [0056] * * alinéa [0089] - alinéa [0090] * * alinéa [0097] * * alinéa [0116] * ----- -/--	1-11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juin 2016		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 819095
FR 1562971

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	ZHEN HE ET AL: "Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells", ELECTROANALYSIS, VHC PUBLISHERS, INC, US, vol. 18, no. 19-20, 1 octobre 2006 (2006-10-01), pages 2009-2015, XP002659784, ISSN: 1040-0397, DOI: 10.1002/ELAN.200603628 [extrait le 2006-10-19] * page 2009 * -----	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche 24 juin 2016		Examineur Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562971 FA 819095**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-06-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2936105 A1	19-03-2010	FR 2936105 A1	19-03-2010
		WO 2010031961 A1	25-03-2010
US 2005214618 A1	29-09-2005	JP 2005276807 A	06-10-2005
		KR 20050094573 A	28-09-2005
		US 2005214618 A1	29-09-2005
KR 20030053406 A	28-06-2003	AUCUN	
US 2011236770 A1	29-09-2011	CN 102171880 A	31-08-2011
		KR 20110081170 A	13-07-2011
		US 2011236770 A1	29-09-2011
		WO 2010041511 A1	15-04-2010